

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-323046

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

B02C 18/18

B23P 15/28

B24D 3/00

(21)Application number : 09-010983

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 24.01.1997

(72)Inventor : KARAS BRADLEY ROSS
RIEHLE DANIEL RICHARD

(30)Priority

Priority number : 96 592091 Priority date : 26.01.1996 Priority country : US

(54) COATED ABRASIVE FOR GRINDING TOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a grinding tool with the abrasive grain retainability and grinding performance improved.

SOLUTION: A multilayer composite coating film or a simultaneously deposited metallic coating film as a single layer is formed on the surface of an abrasive grain of cubic boron nitride or diamond. The multilayer composite coating film consists of four layers when the first metallic layer is chemically combined with the abrasive grain surface and consists of three layers when the first metallic layer is physically adhered. In the case of the four layers, titanium, nickel-phosphorus, nickel and nickel-phosphorus are used, and nickel-phosphorus, nickel and nickel-phosphorus are used in the case of the three layers. Nickel, cobalt and phosphorous are simultaneously deposited on the abrasive grain surface to constitute the simultaneously deposited metallic coating film as a single layer. When such a coated abrasive grain is used in the production of a grinding stone, the grinding performance of the stone is remarkably improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323046

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 2 C 18/18			B 0 2 C 18/18	Z
B 2 3 P 15/28			B 2 3 P 15/28	A
B 2 4 D 3/00	3 3 0		B 2 4 D 3/00	3 3 0 D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-10983	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成9年(1997)1月24日	(72) 発明者	ブラッドリー・ロス・カラス アメリカ合衆国、オハイオ州、ウェスター ビル、コーンヒル・コート、350番
(31) 優先権主張番号	08/592091	(72) 発明者	ダニエル・リチャード・リエル アメリカ合衆国、オハイオ州、パウエル、 コンコード・ロード、9340番
(32) 優先日	1996年1月26日	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 研削工具用の被覆研削材

(57) 【要約】

【課題】 砥粒の保持性及び研削性能の向上した研削工具の提供。

【解決手段】 立方晶窒化ホウ素又はダイヤモンドのような砥粒の表面に、多層複合皮膜又は単一層としての同時析出金属皮膜を設ける。多層複合皮膜は、第1の金属層が砥粒表面に化学的に結合しているときには4層で構成され、第1の金属層が砥粒の表面に物理的に付着しているときには3層で構成される。4層の場合の例はチタン、ニッケル-リン、ニッケル及びニッケル-リンであり、3層の場合の例はニッケル-リン、ニッケル及びニッケル-リンである。単一層としての同時析出金属皮膜は砥粒表面にニッケル-コバルト-リンを同時析出させてなる。かかる被覆砥粒を研削砥石の製造に使用すると、研削砥石の研削性能が大幅に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(c)：

(a) 少なくとも4つの金属層を含んでなる多層複合皮膜であって、第1の金属層が砥粒の表面に化学的に結合していて、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン及びそれらの合金からなる群から選択され、それに続く複数の金属層がニッケル、コバルト、それらの合金、それらのホウ化物、窒化物、リン化物及び酸化物並びにそれらの同時析出金属組成物からなる群から選択され、かつ最外層がその直前の層とは異なる金属組成を有する合金である、多層複合皮膜、(b) 少なくとも3つの層を含んでなる多層複合皮膜であって、第1の層が砥粒の表面に物理的に付着していて、ニッケル-リン及びコバルト-リンからなる群から選択され、それに続く複数の金属層がニッケル、コバルト、ニッケル-リン、コバルト-リン及び同時析出ニッケル-コバルト-リンからなる群から選択され、かつ最外層がその直前の層とは異なる組成を有する合金である、多層複合皮膜、並びに(c) ニッケル-コバルト-リンの同時析出金属組成物からなり、砥粒の表面に物理的に付着した少なくとも1つの金属層からなる群から選択される皮膜で被覆された砥粒を含んでなる、研削工具での使用に適した研削材組成物。

【請求項2】 前記砥粒が、第1の金属層が前記砥粒の表面に化学的に結合したチタンであるような多層複合皮膜で被覆されている、請求項1記載の研削材組成物。

【請求項3】 前記砥粒が立方晶窒化ホウ素又はダイヤモンドである、請求項1記載の研削材組成物。

【請求項4】 前記多層複合皮膜の最外層がニッケル-リンである、請求項1記載の研削材組成物。

【請求項5】 前記砥粒が立方晶窒化ホウ素であって、かつ多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に化学的に結合したチタン、(2)その隣接層としてのニッケル-リン、(3)(2)に隣接する層としてのニッケル、及び(4)最外層としてのニッケル-リンから基本的になる4つの金属層を含んでなる、請求項3記載の研削材組成物。

【請求項6】 前記砥粒が立方晶窒化ホウ素であって、かつ多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に化学的に結合したチタン、(2)その隣接層としてのニッケル-リン、(3)(2)に隣接する層としてのコバルト、及び(4)最外層としてのニッケル-リンから基本的になる4つの金属層を含んでなる、請求項3記載の研削材組成物。

【請求項7】 前記砥粒が立方晶窒化ホウ素であって、かつ多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に化学的に結合したチタン、(2)その隣接層としてのニッケル-リンの層、(3)(2)に隣接する層としてのコバルト-リン、及び(4)最外層としてのニッケル-リンから基本

的になる4つの層を含んでなる、請求項3記載の研削材組成物。

【請求項8】 前記砥粒が立方晶窒化ホウ素であって、かつ多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に化学的に結合したチタン、(2)その隣接層としてのニッケル-リン、(3)(2)に隣接する層としてのコバルト、及び(4)最外層としてのニッケル-リンから基本的になる4つの層を含んでなる、請求項3記載の研削材組成物。

【請求項9】 前記多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に物理的に結合したニッケル-リン、(2)その隣接層としてのニッケル、及び(3)最外層としてのニッケル-リンから基本的になる3つの層を含んでなる、請求項1記載の研削材組成物。

【請求項10】 前記多層複合皮膜が(1)砥粒の表面に物理的に結合したニッケル-リン、(2)その隣接層としてのコバルト、及び(3)最外層としてのニッケル-リンから基本的になる3つの層を含んでなる、請求項1記載の研削材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、特に研削砥石などの研削工具又はそれに類する工具の研削効率を向上させるための、かかる工具用の被覆研削材に関するものである。研削砥石又はそれに類する工具は一般に砥粒を樹脂母材で結合したものからなっていて、母材内での砥粒の保持性の向上を図るために砥粒はその表面上に特定の金属皮膜を有している。砥粒としては、立方晶窒化ホウ素(以下CBNと略す)、ダイヤモンド或いは研削砥石その他同様の工具に使用される同様の研削材が挙げられる。

【0002】

【従来の技術】例えばCBN砥粒などの砥粒表面のニッケル又はチタン皮膜によって、研削砥石のような研削工具の樹脂母材中における砥粒の保持性が向上することは、当技術分野において公知である。被覆砥粒の喪失は、(a)皮膜からの砥粒の離脱並びに(b)母材からの被覆砥粒の離脱に起因するのが通例である。摩耗して鈍化した砥粒が失われることは、新しい砥粒の露出によって研削工具を鋭利な状態に維持するために必要であり、さもないと研削工具の効率が落ちてしまう。

【0003】CBN砥粒にチタン皮膜を施す場合、米国特許第2746888号に記載されているような慣用的塩浴技術によって行われるのが通例である。米国特許第4399167号には別の方法が記載されており、その方法ではCBN砥粒とチタン粉末の混合物が熱処理に付される。いずれの方法においても、CBN砥粒に化学的に結合していると考えられるチタン薄膜が得られる。

【0004】CBN砥粒にニッケル皮膜を施す場合、電気めっき、無電解めっき及び/又は蒸着技術によって、砥粒と皮膜の合計重量を基準にして最高70重量%にも

達する厚い層をなすように成膜するのが通例である。これらの被覆砥粒は研削砥石のような工具において良好な性能を示すものの、CBN砥粒の喪失が時期尚早であると思われることがある。そのため、砥粒の切削性能を損なわずに砥粒の保持性を向上させることが望まれている。

【0005】

【解決すべき課題】本発明は、研削工具に用いられる砥粒（CBN、ダイヤモンド、その他同様の研削材など）のための新規な皮膜（コーティング）に関するものである。好ましい研削材はCBNであり、本発明についての10 以降の説明はCBN砥粒に関してなされるが、本発明はその他の砥粒（例えば、ダイヤモンドやそれに類する砥粒）に対しても適用可能である。CBNについて言及する場合、CBNは本発明を説明するための例示として用いているにすぎず、その他の砥粒も包含した意味で用いているものと理解されたい。

【0006】本発明の目的の一つは被覆砥粒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、研削工具又は研磨工具における砥粒の保持を助長する強固に密着した20 皮膜によって被覆された砥粒を提供することである。本発明のまた別の目的は、研削砥石その他の研削工具におけるCBN砥粒の保持を助長する強固に密着した皮膜によって被覆されたCBN砥粒を提供することである。

【0007】本発明のさらに別の目的は、研削工具における砥粒の保持を助長するとともに研削工具の効率を向上させる皮膜を表面に有するCBN砥粒で構成される研削工具を提供することである。上記の目的及びその他の目的は、本発明についての以降の詳細な説明から明らかとなる。

【0008】

【解決手段】本発明の上記の目的は、金属又は合金組成物からなる特定の皮膜（コーティング）で砥粒を被覆することによって達成される。本発明の皮膜は、特定の多層複合皮膜をなす複数の金属組成物からなるか、或いは少なくとも1つの層をなす特定の同時析出金属皮膜組成物からなる。砥粒表面に設けられる多層複合皮膜の第1の金属層又は少なくとも1つの層からなる同時析出金属皮膜は、例えばCBNのような砥粒の表面に密着している。多層複合皮膜における第1の金属層は、好ましくは、CBN砥粒の表面に化学的に結合している。このようにCBN砥粒の表面に多層複合皮膜の第1の金属層が化学的に結合していると、皮膜内及び研削工具内における砥粒の保持性が向上する。追加の層は、研削砥石のような研削工具の樹脂母材内における砥粒の保持性をさらに向上させる。以降で述べる通り、かかる多層複合皮膜は金属及び/又は合金組成物で構成され、複合皮膜の層の数は少なくとも3つであって各々の層はそれぞれ特定の金属組成物からなる。

【0009】一方、同時析出(co-deposited)金属皮膜組

成物は少なくとも1つの層をなす。この同時析出金属皮膜は、たとえ単一の層であっても、研削工具の性能を大幅に向上させることが判明した。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施に際して用いられるCBN砥粒は、例えば170/200USメッシュサイズのものなど、研削砥石において従来慣用されていた粒度のものであるが、それ以外にも研削砥石その他の研削工具で使われる粒度を有するものでもよい。そのような粒度としては例えば80/100~325/400USメッシュサイズであってもよいし、その他研削工具（特に研削砥石）に通例用いられるメッシュサイズであればよい。かかる砥粒の粒度は、1~1000ミクロンの範囲内で広く変更することができる。ただし、砥粒は、切削プロファイル(cuttingprofile)を与えるとともに金属皮膜によって過度に希釈されないようにするために十分な粒度のものを選択すべきであり、さもないと工具の性能が十分に発揮されなくなるおそれがある。

【0011】本発明で用いられるCBN砥粒は、通例は、米国特許第4289503号、同第2947617号、同第4188194号及び同第3212852号に記載されているような、触媒の存在下もしくは不在下での高温高压下での六方晶窒化ホウ素の転化によって得られる。好適な形態の六方晶窒化ホウ素には、熱分解窒化ホウ素(pyrolytic boron nitride)及び黒鉛型窒化ホウ素(graphitic boron nitride)が挙げられる。なお、「立方晶窒化ホウ素」という用語には、六方最密構造に近いウルツ鉱型構造を有する窒化ホウ素(WCN)も包含される。

30 【0012】変換プロセスで得られたままの粒度のCBN砥粒を使用するのが好ましい。ただし、本発明では大きな粒度の材料を慣用技術で所望粒度まで粉碎又は微粉化して得られるCBN砥粒を使用することもできる。用いるCBN砥粒は、金属被覆CBN微粒子を焼結して大きな塊とし、次いでこの塊を所望粒度の集合体へと微粉化して得られる集合体の形態のものであってもよい。

【0013】本発明の多層複合皮膜について述べると、CBN砥粒を被覆する第1の金属層は、第1の金属層の組成、成膜温度及び砥粒の結晶構造に応じて、CBN砥粒の表面に化学的に結合したのものでよいし、或いは物理的に結合したのものでよい。化学的結合が望まれる場合には、粒子表面への金属の化学的結合を可能にする技術が用いられる。化学的結合は、金属の炭化物、ホウ化物又は窒化物からなる間隙層(interstitial layer)を生み出す。従って、使用される好ましい金属は通常の成膜条件下で炭化物、ホウ化物、酸化物又は窒化物を生成し得るものである。かかる金属には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンなど、並びにそれらの合金が含まれる。化学的結合が望まれる場合の多くの用途

ではチタンが好ましい。本明細書中で用いられる「金属」という用語には、上記の金属のホウ化物、窒化物、炭化物及び酸化物（例えば炭化チタンや窒化チタンなど）も包含される。

【0014】一方、砥粒の固有の性質及び少なくとも第1の金属層の成膜温度に対する砥粒の耐性の点で化学的結合が適当でない場合には、多層複合皮膜の第1の金属層は砥粒の表面に物理的に付着させる。例えば、多層複合皮膜における第1の金属層の成膜温度が結晶構造強度の低下や減損をもたらすようなときには、本発明の第1の金属層に対してもっと低い成膜温度を用いて、砥粒表面に第1の金属層が化学的結合ではなく物理的に付着するようにする必要がある。

【0015】本発明の技術的範囲には、単一層の皮膜も含まれる。このような単一層の皮膜は、同時析出金属組成物からなる少なくとも1つの層からなる。かかる単一の層が好ましいが、同時析出金属層をさらに金属組成物で被覆してもよく、かかる金属組成物は同時析出金属層の上に1以上の追加の層を形成し得る。本発明の実施に際して使用されるCBN砥粒は、理想化した形態が四面体、好ましくは角切り四面体(truncated tetrahedra)であるような結晶の形状からなるものであってもよい。CBN砥粒の別の形態としては、ある割合の結晶が高次の結晶面（すなわち面取りされた稜（beveled edges））を有しているような角切り四面体でもよい。さらに別の形態のCBN砥粒としては、双晶形成が共通して起こり稜上に高次の結晶面を生じた角切り四面体からなるものでもよい。

【0016】本発明の技術的範囲に属するものとしては、ダイヤモンド砥粒も挙げられる。ダイヤモンド結晶とCBN結晶の構造はどちらも正四面体結合で強固に共有結合している点で類似しているが、ダイヤモンドが対称中心を有するのに対してCBNは有しない点で異なる。各々の結晶は「形態指数(Morphology Index)」と呼ばれる簡単な結晶系で表記・識別することができる。

【0017】本発明の基準を満足するものであれば、その他の砥粒も本発明の技術的範囲に含まれる。この基準とは、その砥粒が本発明の金属組成物で被覆できるものであること並びに被覆砥粒が研削工具の性能の向上をもたらすことである。このような他の砥粒としては、酸化アルミニウム、炭化ケイ素及びその他同様の公知の砥粒が挙げられる。

【0018】CBN砥粒上に設けられる多層複合皮膜の第1の金属層又は単一層としての同時析出金属層の厚さ及び/又は量は広い範囲で変更し得る。サブミクロン、すなわち1.0 μm 未満（例えば、0.5 μm ）の厚さを使用することもできる。ただし、多層複合皮膜では、1又はそれ以上の「他の金属層」（すなわち、第1の金属層以外の金属層）が皮膜の大部分をなすのが好ましい。好ましくは、多層複合皮膜の第1の金属層の厚さ

は、米国特許第2746888号に記載されているような従来の塩浴析出(salt bath deposition)技術で得られるものである。かかる塩浴析出技術が、CBN砥粒上に第1の金属層を成膜するための好ましい方法である。金属の析出には、1種類又はそれ以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属ハロゲン化物とゼロより高い原子価状態の金属からなる熔融塩浴中にCBN砥粒を浸漬するのが通例である。さらに高い原子価状態の金属をもつ化合物（例えば、金属塩化物）を使用することもできるし、或いは塩浴を電気分解してイオン化された金属を得るために電極間に直流電流を流すこともできる。チタン皮膜を析出させる場合、チタンは二ハロゲン化チタンとして2価の状態にあるか、或いはチタン電極を通して直流を流すことによって2価の状態にさせられる。チタン塩浴の温度は通例800~1500°Fの範囲内にある。好適なプロセスについてのさらに詳細な説明は米国特許第2746888号に記載されている。

【0019】多層複合皮膜の第1の金属層の成膜には、他の方法も適しており、例えば化学蒸着(CVD; chemical vapor deposition)技術、さらに好ましくは低圧化学蒸着(LPCVD; low pressure chemical vapor deposition)技術が挙げられる。これらの技術では、通例、減圧及び高温が用いられる。様々な化学蒸着法が周知であり、特に、窒化チタンや炭化チタンを始めとする金属炭化物、ホウ化物、窒化物及び酸化物についての化学蒸着法はよく知られている。好適な化学蒸着技術、システム及び機器は、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15 (1981)の262~264頁に記載されている。

【0020】炭化チタンLPCVD皮膜は、四塩化チタン、メタンガス及び水素ガスから得られる。窒化チタンCVD皮膜は、窒素ガスと四塩化チタンから得られる。窒化チタン皮膜は、その窒素がCBN砥粒の表面に由来するようにして形成することもできる。CVD又はLPCVD技術でCBN砥粒を被覆する場合、バキュームファイヤリング(vacuum firing)によって表面から酸化物及び揮発性不純物（特に酸化ホウ素のような表面夾雑酸化物）を除去するのが好ましい。これらの不純物を除去するための好適な技術は、米国特許第4289503号にさらに詳細に記載されている。バキュームファイヤリングに先立って、通常の酸洗浄でCBN砥粒表面から残留金属や有機物を除去しておくのが望ましいこともある。

【0021】多層複合皮膜の第1の金属層を作成するためのその他の好適な方法としては、米国特許第4399167号に記載されているような金属粉体存在下でCBN砥粒を熱処理する方法或いはCBN砥粒を金属又は合金で無電解めっき又は電気めっきする方法がある。選択した金属で、金属炭化物又は金属窒化物間隙層の形成に

際して十分な結合強度が得られなければならない。

【0022】その他の金属層は、無電解めっき、電気めっき及び蒸着技術を始めとする様々な技術によって作成することができる。無電解めっき及び電気めっきについての技術及びシステムは、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15 (1981) の241~247頁に記載されている。これらの技術は厚い金属層が形成されるような条件下で実施するのが好ましい。所望により、これらの二次的な金属層はLPCVD 10 技術又は塩浴析出技術によって作成することもできる。

【0023】本発明の同時析出金属層は一般に無電解めっき法で作成されるが、この方法については上記の文献に記載されている。多層複合皮膜について、第1の金属層を覆う層に用いるのに適した金属には、ニッケル、コバルト、それらの合金、並びにそれらのホウ化物、窒化物、リン化合物及び酸化物が含まれる。これらの金属の中では、ニッケルとコバルトが好ましく、通例約250° 20 F未満の温度におけるニッケル又はコバルト/次亜リン酸塩溶液での無電解被覆技術によって被覆され、この方法では少量のリンも析出する。多層複合皮膜における他の金属組成物層には、コバルト/ニッケル/次亜リン酸塩溶液から同時析出させた層も適しており、この場合も少量のリンが析出し、その結果コバルト-ニッケル-リンの同時析出金属層が得られる。好適な無電解めっき法は米国特許第3556839号に記載されている。

【0024】多層複合皮膜において、CBN砥粒に対して、第1の金属層（例えばチタン）の後に設けられる他の被覆層は異なる金属層である。このような後続の金属層は、純金属又は金属-リン或いはそれらの組合せからなる。例えば、多層複合皮膜で被覆されたCBN砥粒は、（CBN砥粒の表面に化学的に結合した）チタンからなる第1の層、ニッケル-リンからなる第2の層、純ニッケルからなる第3の層及びニッケル-リンからなる第4の層を有するものであってもよい。また、多層複合皮膜で被覆されたCBN砥粒は、チタンからなる第1の層、ニッケル-リンからなる第2の層、コバルト-リンからなる第3の層及びニッケル-リンからなる第4の層を有するものであってもよい。また、多層複合皮膜の後続層がニッケル-コバルト-リンのような複数の材料の組合せを同時析出させたものから基本的になるものも、本発明の技術的範囲に含まれる。これらの材料の組合せは例示を目的としたものであって、限定的なものではない。

【0025】上記は4つの金属層からなる場合について説明したものであるが、本発明の多層複合皮膜の範囲内に含まれるものとしては、第1の金属層がチタン以外のもの或いはCBN砥粒の表面に化学的に結合しているような類似の金属以外のものである場合に、CBN砥粒を3つの層で被覆したもののものがある。この実施の形態

は、チタンのような第1の金属層を約800°Fを上回る温度で付着させるときのように、第1金属層の成膜温度が結晶特性の変質を引き起こしてしまう場合に特に有用である。例えば、本発明の3層皮膜はニッケル-リン又はコバルト-リンの第1の層を有し得る。第2層はニッケル又はコバルト或いはニッケル-コバルト-リンの同時析出層とすることができ、第3層はニッケル-リン又はコバルト-リンでもよいし、第2層がニッケル-コバルト-リンの同時析出層でなければニッケル-コバルト-リンの同時析出層であってもよい。この実施の形態は、第1金属層の成膜温度が約250°F未満で、第1金属層が砥粒の表面に化学的結合ではなく物理的に付着する結果をもたらす場合に、適用可能である。

【0026】前述の通り、砥粒はダイヤモンド、CBN又はその他類似の研削材とし得る。その多層複合材における皮膜層、特に第1皮膜層は、結晶が構造強度を失わずに結晶基材への皮膜層の成膜温度に耐え得るようなものでなければならない。したがって、結晶構造が、結晶構造の変質（これは研削特性に影響を与える）を起こさずに成膜温度に耐えることが必要とされる。例えば、ある種のCBN結晶は約800°Fを上回る温度における第1層としてのチタン被覆処理に耐え得るが、別の種類のCBN結晶は第1層としてのチタン被覆処理温度に耐えることができず、そのため第1層として例えばニッケル-リンなどが必要とされる。本発明の実施に際しては、用いるCBN結晶が、チタンの第1層としての被覆処理温度に対して結晶の変質を起こさずに耐え得るものであることが好ましい。チタンの代りに使用し得るその他の好適な金属は、砥粒上の第1の金属皮膜に使用し得るものとして上記に記載したものである。ある特定の結晶が多層複合皮膜の少なくとも第1の金属層の成膜温度に耐え得るか否かは、簡単な実験で判定できる。ただし、双晶形成が共通して起こり稜上に高次の結晶面を生じた角状とし四面体からなるCBN砥粒は、チタン又は多層複合皮膜の第1層としてチタンの代りに使用し得るその他の好適な金属の成膜温度に耐えることができないと考えられる。

【0027】CBN砥粒に適用される多層複合金属皮膜又は少なくとも1層の同時析出金属皮膜は、通例、上記のような金属層からなる。かかる金属皮膜は、CBN砥粒と皮膜の合計重量の約30~95重量%に相当する量で設けられる。好ましい量はCBN砥粒と皮膜の合計重量の約60~80重量%の範囲内である。皮膜の厚さは、約35μmを上回る粒度のCBN砥粒に対しては、5μmを超えるのが好ましい。樹脂母材との密着性の向上を図るため組織の粗い表面を与えるように厚い皮膜が望ましい。金属皮膜の量がCBN砥粒と皮膜の合計重量の約95重量%を上回ると、研削工具内での砥粒の保持性は向上するが、砥粒が過度に希釈されて切削性能が低下することがある。皮膜の厚さが5μmを上回る場合、

合計重量の約30重量%を下回る量の金属皮膜が大きなCBN砥粒に対して有用であることもあり得るが、このような被覆をもつCBN砥粒が本発明のすべての有益な効果を発揮するとは限らない。

【0028】典型的な実施形態は、多層複合皮膜の第1の金属層が塩浴技術で成膜され、その他の層が無電解めっき技術で成膜されたものである。かかる皮膜の具体例は、第1の金属層が塩浴技術で析出させたチタンであるもので、他の金属層はニッケル-リン、コバルト-リン、同時析出ニッケル-コバルト-リンなどで無電解め

10 っき技術で析出させることができる。一方、純粋な金属の層は無電解めっき技術で析出させてもよい。

【0029】研削工具の砥粒保持特性、潤滑特性及び熱拡散特性の調整には、金属皮膜の厚さを変更してもよいし、金属皮膜の種類を変更してもよいし、さらには砥粒の粒度を変更してもよい。目的とする工具についての好ましい金属皮膜、粒度及び皮膜の厚さは、当業者が型通りの試験で決定できる。前述の通り、本発明の一つの態様における重要な特色は多層複合皮膜及びその組成にある。これは、用いる多層複合皮膜に応じて少なくとも3つの層又は少なくとも4つの層を含んでいて、各層は金属組成物からなる。かかる金属組成物層は、基材としての砥粒が皮膜層の成膜温度（特に砥粒表面への金属層の付着時に第1層が砥粒の表面に化学的に結合する場合）に耐え得る限り、本明細書に記載した金属組成物から独立に選択される。好ましくは、第1層は結晶基材によってはチタンであり、或いはその合金、炭化物又は窒化物である。例えばCBN砥粒の表面にチタンを結合させる場合、その境界はおそらく窒化チタンであると考えられる。また、多層複合皮膜の最後の層（すなわち最外層）がニッケル-リン、コバルト-リン、同時析出ニッケル-コバルト-リン、或いは本発明の範囲に属するようなその他の合金のような合金皮膜であるものも好ましい。

【0030】金属層又は合金層の作成において、それが多層複合皮膜であっても或いは少なくとも1つの層をなす同時析出金属皮膜であっても、用いたプロセスで、金属組成の同じ2以上の層が形成され、同じ金属組成物（純金属又は合金）の層が連続した複数の層で構成されるようになることがある。その層の組成が同じ金属組成物（すなわち、純金属又は合金）からなる場合は、本発明では単一の層とみなす。例えば、ニッケル-リン皮膜の作成又は析出には、用いるプロセスによっては、所要の厚さのニッケル-リン層を得るために複数のニッケル-リン層を連続して堆積させることが必要とされることもある。これには2又はそれ以上のニッケル-リン層が関与することになる。しかし、本発明の目的からすれば、かかるニッケル-リン層はたとえ連続した複数のニッケル-リン層からなる場合でも単一の層とみなされる。このことは、用いたプロセスで複数の純金属層が連

続して堆積するような場合の純金属層の析出についても適用される。このような場合、本発明の目的からすれば、かかる純金属層はたとえ一連の純金属層で構成されていたとしても単一の層とみなされる。本発明の実施に際して、隣り合った層同士は異なる金属組成のものでなければならない。

【0031】前述の通り、基材として用いる砥粒は、結晶構造強度の減損も劣化も起こさず、少なくとも第1の金属組成物層の被覆処理温度に耐え得るものでなければならない。例えば、ある種のCBN砥粒では、その結晶構造のために、その表面に化学的に結合させるチタンの被覆処理に耐えることができない。そのため、かかる砥粒に対して適用される少なくとも第1の金属層としては、ニッケル-リン層、コバルト-リン層又は同時析出ニッケル-コバルト-リン合金層のような成膜温度の低い皮膜を用いる必要がある。この場合も、チタンの成膜温度に耐え得る砥粒を使用するのが好ましい。

【0032】本発明の皮膜組成物で被覆した後のCBN砥粒は、適当な樹脂母材中に被覆砥粒を浸漬することによって、研削砥石のような研削工具の製造に使用し得る。被覆CBN砥粒の樹脂母材中での浸漬処理は、例えばタカハシの米国特許第4671021号に記載されているような従来技術で実施し得る。通例、被覆粒子をフェノール樹脂と混合し、その混合物を金型の中で所望の形状に成形する。次いで、フェノール樹脂を昇温下で硬化させて、被覆粒子を固体母材内に結合して高い引張強度の固体凝集物とする。好ましい工具は、従来と同様の粒度（例えば170/200メッシュサイズの粒度分布）のCBN砥粒を上述の通り本発明の皮膜組成物で被覆しフェノール樹脂で結合してなる研削砥石である。

【0033】本発明で得られる研削工具は、CBN砥粒を用いた工具に従来用いられてきた形態又は形状のものであればどんなものであってもよい。通常のダイ及び金型を利用してこうした研削工具を作成することができる。好ましい研削工具は、金属の研削に使われる研削砥石である。かかる研削砥石は、本発明の皮膜組成物をもたないCBN砥粒で製造した研削砥石と比べると、使用に際して改善された耐摩耗性、潤滑特性及び熱拡散特性を示す。

【0034】以下の好ましい具体的な実施例は単なる例示を目的としたものであって、本明細書の開示内容を限定するものではない。

【0035】

【実施例】後出の表に示す結晶構造を有する立方晶窒化ホウ素砥粒を、金属チタン及びNaClとKClとCaClを40/55/5の比率で含んだ塩混合物の塩浴中で、チタンで被覆した。塩浴の温度は800~1500°Fであった。約2時間処理した後、砥粒を取出し、秤量してチタンの付着量を求めた。砥粒は約0.5~10μmの厚さのチタン皮膜を有していた。

【0036】チタン被覆CBN砥粒を、次いで、表に示す一連の皮膜層で被覆した。本実施例では、合金皮膜については無電解めっき法で成膜し、純金属皮膜については電気めっきで成膜した。使用した無電解めっき液は、次亜リン酸型のニッケル又はコバルトめっき液であった。pHは普通約4～約12.0の範囲にあり、温度は60～95℃の範囲に維持した。各層は別個の浴から別々に析出させ、ニッケル又はコバルトが消耗したときは浴を廃棄して次の皮膜層には新しい浴を使用した。単一層の同時析出金属皮膜の場合、用いた被覆方法は無電解めっき法である。皮膜の量は砥粒と皮膜の合計重量を基準にして通常約65～70重量%であり、リン含量はその2～11%であった。

【0037】被覆CBN砥粒は次に通常のフェノール樹脂（フェノールホルムアルデヒド樹脂）と混合した。その混合比は研削砥石での砥粒の結合に慣用的に用いられている重量比であった。次に、この混合物を、タカハシ等の米国特許第4671021号に記載されているような公知の技術によって、幅7mm、直径150mmの研削砥石に成形した。

【0038】表に示した組成において、個々の皮膜層の後の数値はその皮膜層形成時点での砥粒と皮膜の合計重量を基準にした金属皮膜の重量百分率であり、最後に示した数値は砥粒と皮膜の合計重量を基準にした金属皮膜*

*全体の重量百分率である。相対研削比（研削効率）及び相対電力は、表1では対照試料1に対する相対値であり、表2では対照試料に対する相対値であって、各対照試料の装置値を100としたときの値である。

【0039】表では、以下の略号を用いた。

Ni = ニッケル

Ti = チタン

NiP = ニッケル-リン

CoP = コバルト-リン

10 Co-Ni-P = 同時析出ニッケル-コバルト-リン

相対的な研削性能の試験

実施例で製造した研削砥石の研削性能を表1、表2及び表3に示す。すべての研削砥石について、往復式研削作業台に設置した被削試料としてのSKH51（HRC63）工具鋼工作物に対する研削性能を試験した。砥石速度は30m/secであった。作業台は15m/minの速度で往復させ、下方送り量は0.025mmであった。所定時間（通例5分以上）研削した後、各々の研削砥石について研削比（砥石減量/工作物減量）を求めた。研削比の高い研削砥石ほど、優れた（すなわち、小さい）摩耗速度をもつことになる。

【0040】

【表1】

表1
研削性能（170/200メッシュ）

試料	結晶 タイプ	被膜層	湿 式 研 削				乾 式 研 削			
			G比	電力	相対G比	相対電力	G比	電力	相対G比	相対電力
対照1	A	NiP60	469	11.8	100	100	138	5.5	100	100
対照2	B	Ti/NiP60	706	11.8	151	98	175	4.6	127	84
1	B	Ti/NiP7/Ni25/NiP60	778	12.2	166	103	242	5.4	175	98
2	B	Ti/NiP7/CoP17/NiP60	566	11.3	121	96	211	4.7	153	85
対照3	C	NiP60	492	12.1	100	100				
4	C	Ti/NiP7/Ni40/NiP60	906	11.7	184	97	274	5.8	199	102
5	C	Ti/NiP7/CoP17/NiP60	783	10.9	159	91	227	4.4	164	81
6	C	Ti/CoP10/NiP60	483	10.5	95	97				

結晶A — 双晶形成が共通して起こり稜上に高次の結晶面を生じた角落とし四面体からなるCBN結晶

結晶B — 角落とし四面体からなるCBN結晶

結晶C — 高次の結晶面を有する角落とし四面体からなるCBN結晶

電力 — $W \cdot h / cm^3$

湿式研削 — M-4鋼に対する多段研削（切込み深さ0.001インチ）

乾式研削 — M-4鋼に対する多段研削（切込み深さ0.0015インチ）

【0041】

【表2】

表 2

湿式研削性能 (140/170メッシュ*)

試 料	皮膜層	G比	相対G比
対 照	NiP60	430	100
1	NiP7/Ni17/NiP60	477	111
2	NiP7/Ni40/NiP60	550	128
3	同時析出Co-Ni-P	577	134
4	NiP7/CoP17/NiP60	587	137

*結晶 - 表1に記載のCBN結晶A

湿式研削 - M-4鋼に対する多段研削 (切込み深さ0.001インチ)

【0042】

* * 【表3】

表 3

ブランジ研削性能 (M-2鋼)

湿式研削

試 料	CBN結晶C メッシュサイズ	皮 膜 層	切込み深さ (インチ)	G比
対 照	170/200	NiP60	0.0015	89
1	170/200	Ti/NiP7/CoP17/ CoP60	0.0015	335
2	140/170	Ti/NiP6/Co-Ni-P60	0.0015	326
3	140/170	CTi/NiP6/同時析出 Co-Ni-P60	0.0015	353

CTi: チタンをCBN結晶上に蒸着法で成膜

結晶: 表1に記載のCBN結晶C

同時析出Co-Ni-P: コバルト/ニッケル=1:1 (重量比)

【0043】表1、表2及び表3から明らかな通り、多層複合皮膜又は単一層の同時析出ニッケル-コバルト-リン皮膜を有する本発明の研削材組成物では研削効率が著しい改善されている。例えば、表1には、多層複合皮膜が4つの層で構成されていてチタンが第1の金属層としてCBN砥粒の表面に化学的に結合しているものについて示してあるが、そのG比 (研削比)、相対G比 (相対研削比) 及び相対電力にみられるように、本発明の研削材組成物では研削効率が著しく改善されている。表2

から、多層複合皮膜が3つの層で構成されていて第1の金属層がCBN砥粒の表面に物理的に付着しているもの (試料1、2及び4) も研削効率が著しく改善されていることが分かる (G比及び相対G比を参照)。表2からは、単一層の同時析出金属皮膜 (試料3) も研削効率が著しい改善を示すことが分かる。表3に示す多層複合皮膜では、ブランジ研削性能が劇的な向上が認められる。ブランジ研削は苛酷な研削試験であって、その向上は対照試料のほぼ4倍にも達する。